

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 102 46 635.1

Anmeldetag: 7. Oktober 2002

Anmelder/Inhaber: Widia GmbH, Essen/DE

Bezeichnung: Verbundwerkstoff

IPC: C 23 C, C 04 B, B 32 B

REC'D 14 NOV 2003

WIPO PCT

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der
ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 16. Oktober 2003
Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

Im Auftrag

Faust
Faust

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Verbundwerkstoff

Die Erfindung betrifft einen Verbundwerkstoff aus einem Grundkörper mit einer mehrlagigen Beschichtung. Solche Verbundkörper werden beispielsweise als Schneideinsätze für Zerspannungszwecke, nämlich zum Drehen, Fräsen oder Bohren eingesetzt. Die Grundkörper, auf denen die Beschichtung mittels einer physikalischen oder chemischen Aufdampfverfahrens (PVD oder CVD) aufgetragen wird, können aus Hartmetall, einem Cermet, aus Stahl oder einer Keramik bestehen.

Bereits in der DE 27 36 982 A1 wird eine Verschleißschuttschicht für Formteile, insbesondere für Werkzeuge, bestehend aus einem Formkörper, vorzugsweise aus Hartmetall und einer oder mehreren Oberflächenschichten beschrieben, wovon mindestens eine Schutzschicht aus einer keramischen Matrix besteht, in die ein weiteres Material eingelagert ist. Die keramische Matrix und das eingelagerte Material besitzen verschiedene thermische Ausdehnungskoeffizienten, so dass die Schutzschicht von feinen Mikrorissen durchzogen ist. Als Einlagerungsmaterial in eine keramische Matrix aus Al_2O_3 wird unstabilisiertes und/oder teilstabilisiertes ZrO_3 vorgeschlagen. Zur Herstellung einer solchen Schicht nach dem CVD-Verfahren werden AlCl_3 , CO_2 und H_2 in die Gasphase zur Bildung von Al_2O_3 sowie ZrCl_4 und Wasserdampf (H_2O) zur Bildung von ZrO_2 in einen Reaktionsbehälter bei 1100°C eingelassen. Durch den Dichteunterschied zwischen der oberhalb einer Umwandlungstemperatur von etwa 1100°C beständigen Tetragonalen und der unterhalb von etwa 1100°C beständigen monoklinen Modifikation des ZrO_2 ist bei einer entsprechenden Phasenumwandlung eine erhebliche Volumenänderung des eingelagerten ZrO_2 gegeben. Hieraus folgt, dass mit zunehmendem Volumenanteil des ZrO_2 gleichzeitig die Mikrorissdichte in der abgeschiedenen keramischen Schicht erhöht wird.

In der DE 28 25 009 C2 wird ein Hartmetallkörper mit einer dünnen verschleißfesten Oberflächenschicht aus Al_2O_3 beschrieben, dass ganz oder zu wenigstens 85% aus der κ -Modifikation besteht, wobei ein gegebenenfalls aus der α -Modifikation beste-

hender Rest auf der Oberfläche Bereiche bzw. Flecke mit einer Größe von höchstens $10\mu\text{m}$ bildet. Die Aluminiumoxidschicht kann zusätzlich Zusätze an Titan, Zirkonium, und/oder Hafnium enthalten. Zur Erstellung dieser keramischen Schicht mittels des CVD-Verfahrens werden der Gasmischung neben H_2 , AlCl_3 , CO_2 und CO noch geringe Mengen von 0,03 bis 0,5% TiCl_4 zugesetzt. Dieser Zusatz dient jedoch ausschließlich oder beinahe ausschließlich zur Bildung der $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Phase.

Ein weiteres CVD-Verfahren zur Abscheidung von Al_2O_3 und/oder ZrO_2 unter Verwendung von einem zusätzlichen Reagenz, wie Schwefelwasserstoff, wird in der EP 0 523 021 B1 beschrieben.

Die DE 195 18 927 A1 beschreibt ein beschichtetes Schneidwerkzeug, bestehend aus einem Sinterkarbid- oder Keramiksubstrat mit einem verschleißfesten Verbundkeramiküberzug, der zwei unterschiedliche Metalloxidphasen, z. B. aus Al_2O_3 und ZrO_2 , sowie außerdem ein Dotierungsmittel aufweist, dass aus der Gruppe Schwefel, Selen, Tellur, Phosphor, Arsen, Antimon, Wismut oder Verbindungen der genannten Elemente ausgewählt ist. Zur Herstellung dieser zweiphasigen Schicht nach einem CVD-Verfahren werden beispielsweise AlCl_3 und ZrCl_4 , CO_2 mit H_2 als Trägergas neben einem H_2S -Gas bei einer Temperatur von etwa 700 bis 1250°C und einem Druck von 133 Pa bis zum Umgebungsdruck über den Substratkörper geleitet, wobei sich die zweiphasige Schicht mit dem Dotierungsmittel abscheidet.

Die EP 0 786 536 A1 beschreibt einen beschichteten Hartmetallkörper mit einer 3 bis $20\mu\text{m}$ dicken Aluminiumoxidschicht, die mittels CVD und/oder PVD abgeschieden worden ist und die 0,005 bis 0,5 Gewichtsprozent Chlor enthalten soll. Fakultativ können in dieser Schicht 0,5 bis 10 Gewichtsprozent Zr und/oder Hf sowie 1,5 bis 15 Gewichtsprozent Ti enthalten sein.

Die EP 0 162 656 A2 beschreibt eine Viellagenbeschichtung auf einem Hartmetall-Substratkörper mit einer inneren Schicht, die aus wenigstens einem Karbid, Nitrid,

Carbonitrid, Carbooxinitrid, Oxinitrid, Bornitrid oder Borcarbonitrid des Titans und einer äußeren Viellagenschicht mit einer Gesamtdicke von 5 bis 20 μm besteht und mit einer äußeren Schicht aus einer Mehrzahl von Al_2O_3 -Schichten mit einer jeweiligen Dicke von 0,01 bis 2 μm , von denen jede aus einem Al_2O_3 -Film besteht, in dem Titanoxid gelöst oder zumindest 30 Volumenprozent des Titanoxids koexistent sind. Die Lagen sind durch Zwischenschichten einer jeweiligen Dicke von 0,01 bis 2 μm getrennt, die jeweils aus TiC, TiN, TiCN, TiCNO, TiNO, Titan-Oxiden, Ti(B, N), Ti(B, N, C), SiC, AlN und AlON bestehen.

In der WO 00/17 416 wird ein Verbundwerkstoff aus einem beschichteten Hartmetall- oder Cermetgrundkörper beschrieben, auf dem die einzige oder bei einer mehrlagigen Beschichtung mindestens eine 0,5 μm bis 25 μm dicke Schicht, vorzugsweise die äußerste, eine Al_2O_3 - und eine aus ZrO_2 und/oder HfO_2 bestehende Phase sowie eine dritte feindispersive Phase enthält, die aus einem Oxid, Oxidcarbidge, Oxinitrid oder Oxicarbonitrid des Titans besteht. Der Anteil der dritten Phase an der Gesamtmenge dieser Schicht beträgt 0,2 bis 5 mol-Prozent. Zur Herstellung einer solchen dreiphasigen Schicht wird ein CVD-Verfahren mit Abscheidetemperaturen zwischen 900°C und 1000°C gewählt, bei dem die für die Abscheidung notwendigen Gase Chloride des Al, Zr, Hf, ferner CO_2 , H_2 , CH_4 und N_2 oder Inertgase unter Drücken von 10 bis 100.000 Pa enthält. Das beispielsweise als dritte Phase eingelagerte TiO_x hat einen positiven Effekt auf die Wachstumsgeschwindigkeit und auf die Partikelgröße der Aluminium- und Zirkonium- oder Hafniumoxide. Vorzugsweise wird eine Beschichtungstemperatur von 960°C gewählt, bei der das ZrO_2 in der monoklinen Form vorliegt. Aus der genannten Druckschrift sind auch Hartmetall-Substratkörper bekannt, die eine Schichtfolge TiN-Ti(C, N) und die genannte dreiphasige Schicht aufweisen.

Es ist Aufgabe der vorliegenden Erfindung, einen Verbundkörper anzugeben, der beim Zerspanungseinsatz höhere Schneidleistungen sowie längere Standzeiten liefert. Hohe Schneidleistungen sind insbesondere durch die gewünscht hohen Schnittgeschwindigkeiten als auch die Dicke des abgetragenen Spanes bestimmt. Wo es möglich ist, sollen solche Schneideinsätze im sogenannten trockenen Schnitt verwendet werden..

Diese Aufgabe wird durch ein Verbundwerkstoff nach Anspruch 1 gelöst. Weiterentwicklungen der Erfindung sind in den Unteransprüchen beschrieben.

Der Grundgedanke der vorliegenden Erfindung besteht darin, auf einem Grundkörper mindestens eine mehrphasige Schicht aus den Oxiden des Aluminiums, des Zirkoniums und/oder des Hafniums und des Titans (als dreiphasige Schicht) und eine einphasige Schicht aus Al_2O_3 , ZrO_2 oder HfO_2 zu verwenden. In der Beschichtung liegt somit mindestens eine mehrphasige Oxid-Schicht sowie mindestens eine einphasige Oxid-Schicht vor. Die mehrphasige Schicht kann neben den genannten drei Oxid-Bestandteilen zusätzlich noch MgO enthalten. Nach einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung liegen jedoch mindestens zwei, vorzugsweise mindestens drei Lagen vor, von denen jede aus der genannten mehrphasigen Schicht aus Oxides des Al, Zr, Ti und/oder Al, Hf, Ti und/oder Al, Zr, Ti, Mg und/oder Al, Hf, Ti, Mg und aus einer einphasigen Oxid-Schicht aus Hf, Zr oder Al besteht. Vorzugsweise liegen mindestens drei dreiphasige oder vierphasige Oxid-Schichten vor, zwischen denen jeweils eine einphasige Oxid-Schicht angeordnet ist und wobei die einphasige Oxid-Schicht auch die äußere Deckschicht bildet. Diese Schichten weisen ein feinkörniges Gefüge und eine gleichmäßige Phasenverteilung auf und besitzen eine hohe Wärmeisolation.

Der Grundkörper kann auch einem Hartmetall, einem Cermet aus Stahl oder einem keramischen Werkstoff bestehen.

Zwischen dem Substrat-Körper und einer ersten Oxid-Schicht, die vorzugsweise eine mehrphasige Oxid-Schicht ist, ist mindestens eine Deckschicht aus einem Carbonitrid des Titans, Hafniums oder Zirkoniums angeordnet. Diese Deckschicht besitzt eine Dicke zwischen 1 bis 15 μm , insbesondere von 3 bis 8 μm .

Nach einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung ist es jedoch ebenso möglich, zwischen der mehrphasigen Oxid-Schicht und der einphasigen Oxid-Schicht, vorzugsweise, nämlich bei einer mehrlagigen Schichtfolge einer mehrphasigen Oxid-Schicht und einer einphasigen Oxid-Schicht, zwischen jeder der genannten Schichten eine oder mehrere Zwischenschichten aus Titan-, Hafnium- oder Zirkoncarbonitrid anzuordnen. Diese Zwischenschichten haben vorzugsweise eine Dicke zwischen 0,2 bis 3 μm , insbesondere von 2 μm .

Die Gesamtdicke aller mehrphasigen Oxid-Schichten und aller einphasigen Oxid-Schichten liegt bevorzugt zwischen 6 und 20 μm , insbesondere bei 10 μm . Die Dicke einer einzelnen mehrphasigen Oxid-Schicht beträgt 2 bis 6 μm , vorzugsweise 4 μm und/oder die Dicke einer einzelnen einphasigen Oxid-Schicht 1 bis 5 μm , vorzugsweise 3 μm .

Die mehrlagige Beschichtung wird nach einem CVD-Verfahren hergestellt, wie es prinzipiell aus der WO 00/17 416 bzw. als sogenanntes Mitteltemperatur-CVD-Verfahren bekannt ist.

Nach einer weiteren Ausführungsform der Erfindung kann zur Beseitigung bestehender Zugspannungen oder zur Erhöhung von Druckspannungen der Verbundkörper einer abschließenden Strahlenmittelbehandlung ausgesetzt worden sein, wobei vorzugsweise das Strahlenmittel aus einem Hartmetallgranulat besteht, das zumindest im wesentlichen eine rundliche Korngestalt und einen maximalen Durchmesser von 150 μm , weiterhin vorzugsweise von maximal 100 μm aufweist.

Weitere Vorteile der Erfindung werden anhand eines Ausführungsbeispiels beschrieben. Es zeigen

Fig. 1-3 jeweils Diagramme, die Auskunft über die verbesserte Standzeit des erfindungsgemäßen Verbundwerkstoffes im Zerspanungseinsatz im Vergleich zum Stand der Technik liefern.

Untersuchungsobjekt war in allen drei Fällen ein Schneideinsatz des Typs CNMG120412-5. In allen drei Fällen bestand der Substratkörper aus einem Hartmetallwerkstoff (THM), der jedoch unterschiedlich beschichtet war. In einer ersten Versuchsreihe ist ein Werkstück aus Grauguss mit einer Schneidgeschwindigkeit von 450 m/min mit einer Schnitttiefe von 2,5 mm und einem Vorschub von 0,315 mm/Umdrehung bearbeitet worden. Der erste Schneidkörper bestand aus einem Hartmetallgrundkörper, der mit einer zweilagigen Schicht aus TiCN und Al_2O_3 (als Außenschicht) beschichtet war. Die erreichte Standzeit lag unter 2 Min. Eine deutlich verbesserte Standzeit ergab sich bei einer zweilagigen Schicht, bei der auf einer TiCN-Deckschicht eine dreiphasige Oxid-Schicht gemäß WO 00/17 416 aufgetragen war, bestehend aus $Al_2O_3/ZrO_2/TiO_x$.

Eine nochmalige deutliche Standzeitverbesserung konnte jedoch mit einem Schneideinsatz erreicht werden, der eine substratkörpernahe TiCN-Schicht sowie eine sechslagige Außenschicht besaß, die aus jeweils drei Einzellagen aus einer dreiphasigen Oxid-Schicht und einer einphasigen ZrO_2 -Schicht bestanden.

In einem zweiten Versuch ist ein Graugusswerkstück mit extrem rauher Oberfläche durch Drehen behandelt worden, wobei im Vergleich zu dem voran geschilderten Versuch lediglich die Schneidgeschwindigkeit auf 200 m/min gesenkt worden ist. Aufgrund dieser Schnittgeschwindigkeiten ergaben sich Standzeiten von 6 Min für

Schneideinsätze mit einer TiCN-Al₂O₃-Beschichtung, von ca. 7. Min für Schneideinsätze mit einer TiCN-Al₂O₃/ZrO₂/TiO_x-Beschichtung und eine Standzeit von 9 Min für einen Schneideinsatz mit der erfindungsgemäßen Beschichtung, bei der im Unterschied zur vorbeschriebenen Version jedoch die einphasige Oxid-Schicht aus HfO₂ gebildet war.

Die vorstehend behandelten Schneidversuche sind im sogenannten trockenen Schnitt durchgeführt worden.

Wie Fig. 3 zeigt, lassen sich jedoch bei Verwendung eines Kühlschmierstoffes ebenfalls erhöhte Standzeiten erzielen. Bei dem Drehen von Grauguss mit einer Schnittgeschwindigkeit von 450 m/min, einer Schneidtiefe von 2,5mm, einem Vorschub von 0,315mm/Umdrehung betrug die Lebensdauer eines Schneideinsatzes mit einer TiCN-Al₂O₃-Beschichtung ca. 4,5 Min., die Lebensdauer eines Schneideinsatzes mit einer Beschichtung gemäß WO 00/17 416 ca. 6,5 Min., wohingegen die erfindungsgemäßen Beschichtungen Standzeiten von 10 bzw. 12,5 Min. erzielen ließen. Insbesondere bei Verwendung von HfO₂ als einphasige Oxid-Schicht konnte gegenüber der bereits verbesserten Standzeit bei Verwendung von ZrO₂ als einphasige Oxid-Schicht eine nochmalige deutliche Steigerung erzielt werden. Alle Beschichtungen sind im sogenannten CVD-MT (Mitteltemperatur)-Verfahren unter den selben Verfahrensbedingungen aufgetragen worden.

Patentansprüche

1. Verbundwerkstoff aus einem Grundkörper mit einer mehrlagigen Beschichtung, die mindestens eine mehrphasige Schicht aus Oxiden des Aluminiums, des Zirkoniums und/oder des Hafniums, und des Titans und eine einphasige Schicht aus Al_2O_3 , ZrO_2 oder HfO_2 enthält.
2. Verbundwerkstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die mehrphasige Schicht zusätzlich MgO-Anteile aufweist.
3. Verbundwerkstoff nach Anspruch 1 oder 2, gekennzeichnet durch mindestens zwei, vorzugsweise mindestens drei Lagen, von denen jede aus einer mehrphasigen Schicht aus Oxiden des Al, Zr, Ti und/oder Al, Hf, Ti und/oder Al, Zr, Ti, Mg und/oder Al, Hf, Ti, Mg und aus einer einphasigen Oxid-Schicht aus Hf, Zr oder Al besteht.
4. Verbundwerkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Grundkörper aus einem Hartmetall, einem Cermet, aus Stahl oder einer Keramik besteht.
5. Verbundwerkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass zwischen dem Substratkörper und einer ersten Oxid-Schicht, die vorzugsweise eine mehrphasige Oxid-Schicht ist, mindestens eine Deckschicht aus TiCN, HfCN oder ZrCN angeordnet ist, die weiterhin vorzugsweise eine Dicke von 1 bis $15\mu\text{m}$, insbesondere von 3 bis $8\mu\text{m}$ aufweist.
6. Verbundwerkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass zwischen der mehrphasigen Oxid-Schicht und der einphasigen Oxid-Schicht, vorzugsweise jeweils zwischen den genannten Schichten, eine oder mehrere Zwischenschichten aus TiCN, HfCN oder ZrCN angeordnet ist/sind, von denen jede vorzugsweise zwischen $0,2\mu\text{m}$ bis $3\mu\text{m}$, insbesondere $2\mu\text{m}$ dick ist.

7. Verbundwerkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Gesamtdicke aller mehrphasigen Oxid-Schichten und aller einphasigen Oxid-Schichten $6\mu\text{m}$ bis $20\mu\text{m}$, vorzugsweise $10\mu\text{m}$ beträgt, wobei weiterhin vorzugsweise die Dicke einer einzelnen mehrphasigen Oxid-Schicht 2 bis $6\mu\text{m}$, vorzugsweise $4\mu\text{m}$ und/oder die Dicke einer einzelnen einphasigen Oxid-Schicht 1 bis $5\mu\text{m}$, vorzugsweise $3\mu\text{m}$ beträgt.
8. Verbundwerkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die mehrlagige Beschichtung mittels CVD hergestellt worden ist.
9. Verbundwerkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Verbundwerkstoff einer abschließenden Trockenstrahlbehandlung unter Verwendung eines körnigen Strahlmittels unterzogen worden ist, das aus einem Hartmetallgranulat besteht und zumindest im wesentlichen eine rundliche Korngestalt mit einem maximalen Durchmesser von $150\mu\text{m}$, vorzugsweise von maximal $100\mu\text{m}$ aufweist.

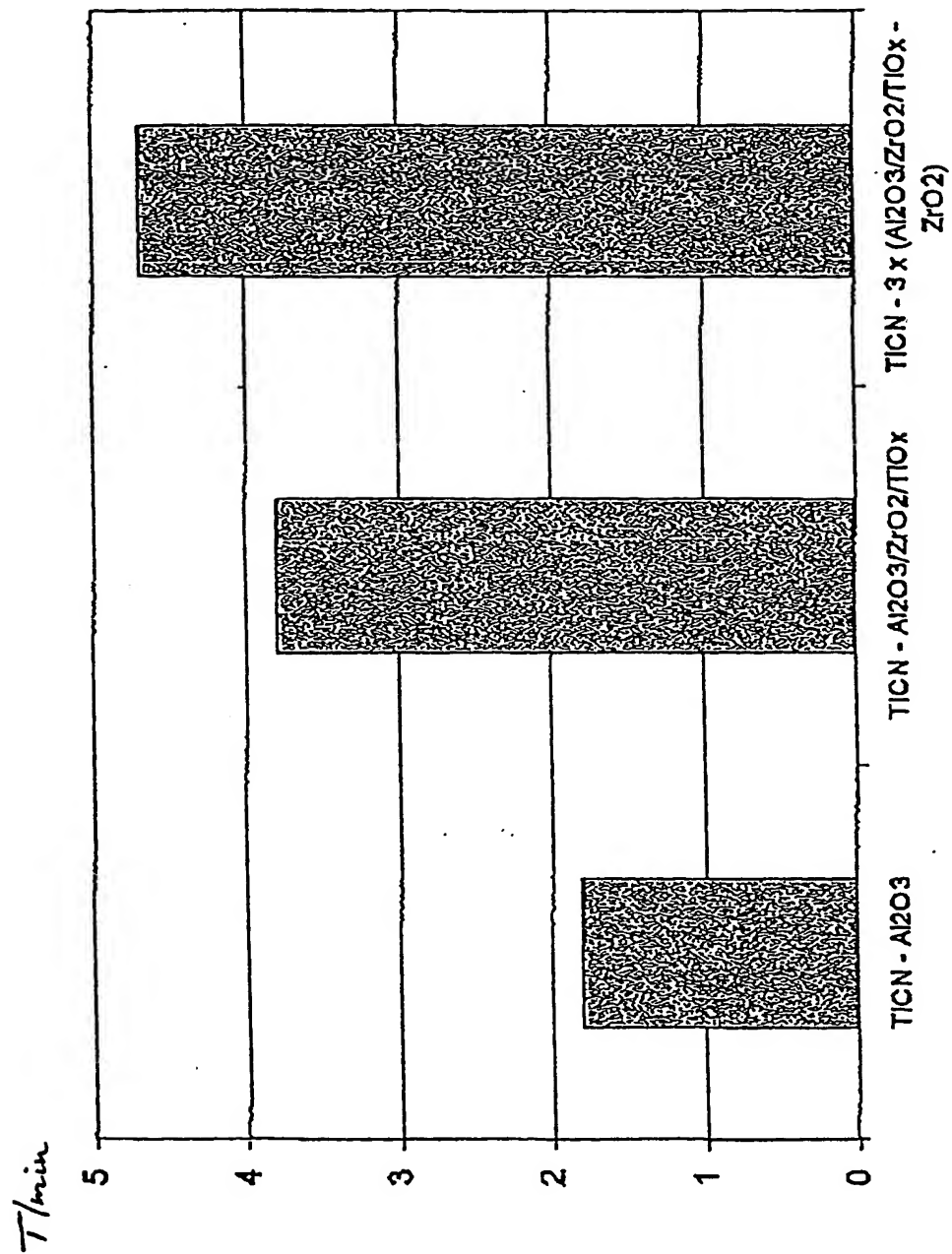


FIG. 1

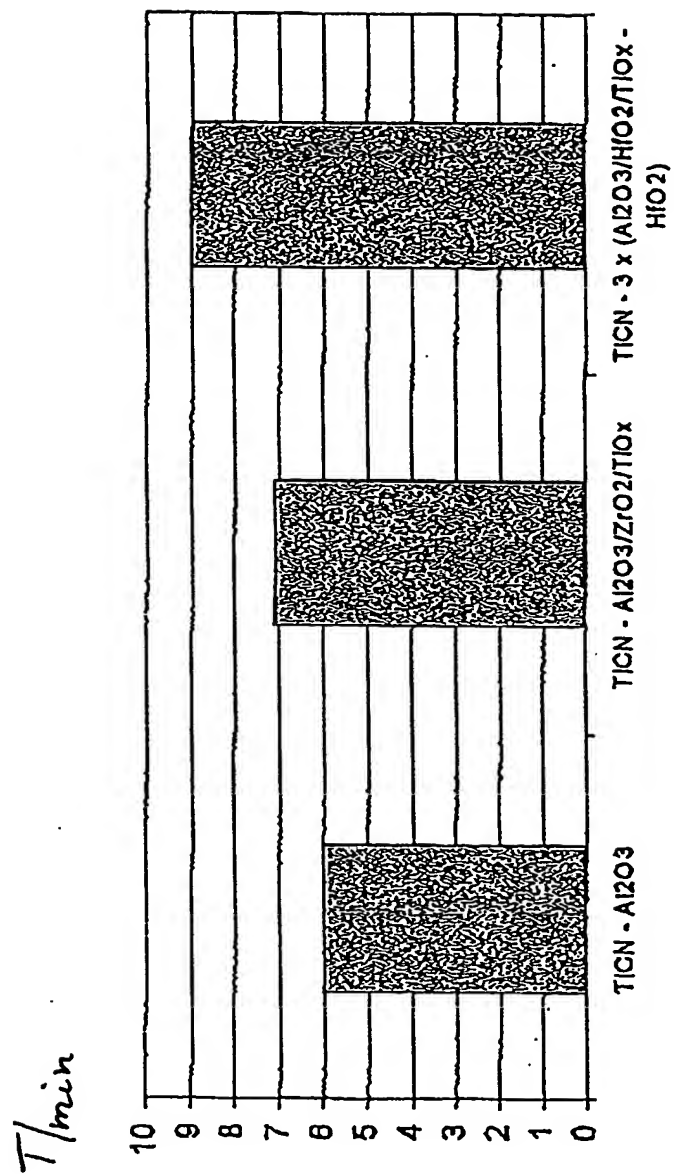


FIG. 2

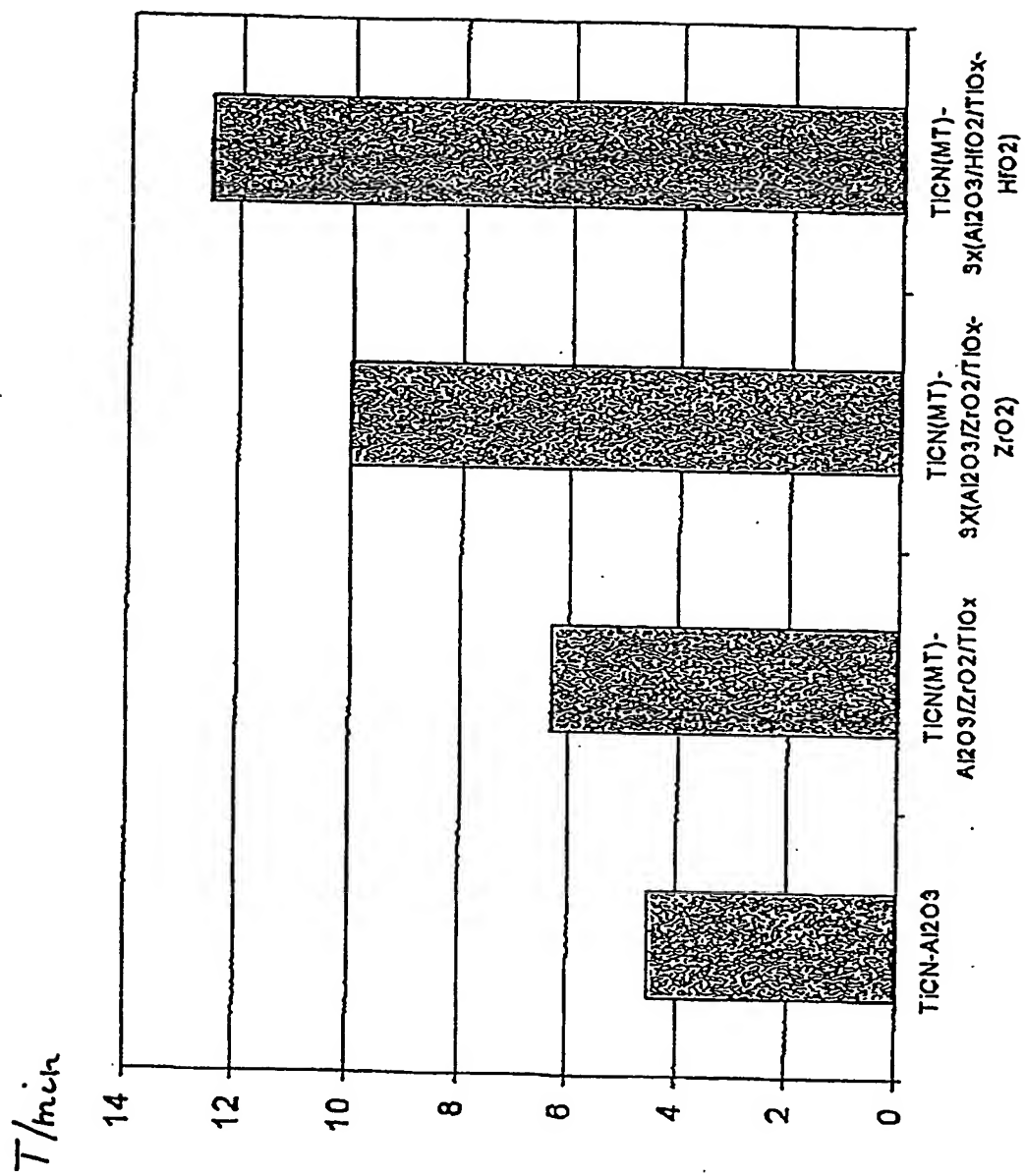


FIG. 3